

## СИНТЕЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ КЛИНКЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

А.Ю.Бабич

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.А. Мирюк

Рудненский индустриальный институт,

Казахстан, г.Рудный, ул. 50 лет Октября, 38, 111500

E-mail: [psm58@mail.ru](mailto:psm58@mail.ru)

Дефицит природного сырья обуславливает вовлечение в производство специальных цементов некондиционных пород и промышленных отходов, характеризующихся разнообразием химико-минерального состава. Расширение сырьевой базы сопровождается усложнением состава алуминатных клинкеров за счет фаз, содержащих магний и кремний.

Цель работы – исследование фазообразования при синтезе сульфатированных алуминатных клинкеров из техногенных материалов.

Исследована смесь из известняка (53%), лигнит-боксит (40%) и отходов обогащения скарново-магнетитовых руд (7%). Лигнит-боксит – некондиционная порода, включающая углефицированные древесные остатки, содержит, %:  $\text{SiO}_2$  7–12;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  41–52;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1–5;  $\text{CaO}$  до 1;  $\text{SO}_3$  4–6;  $\text{R}_2\text{O}$  до 0,5; п.п.п. 20–25. Минеральную основу породы образуют гидрооксиды алюминия: гидраргиллит и бемит. Химический состав отходов обогащения скарново-магнетитовых руд, %:  $\text{SiO}_2$  40–45;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10–12;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  16–18;  $\text{CaO}$  12–13;  $\text{MgO}$  5–7;  $\text{S}$  2–5;  $\text{R}_2\text{O}$  2–4; п.п.п. 3–6. Минеральный состав отходов представлен преимущественно силикатами и алюмосиликатами различной структуры (пироксены, гранаты, эпидот, скаполит, хлориты, полевые шпаты). Наличие пирита предопределило возможность использования отходов в качестве сульфосодержащей составляющей смеси.

Образцы сырьевой смеси обжигали в интервале температур 800–1300°C и исследовали дифрактометрическим методом (рис.1). Особенностью обжигаемой смеси является магниевый силикоалюминат кальция  $\text{C}_6\text{A}_4\text{MS}$ , известный как магниевый плеохроит или фаза Q [1].

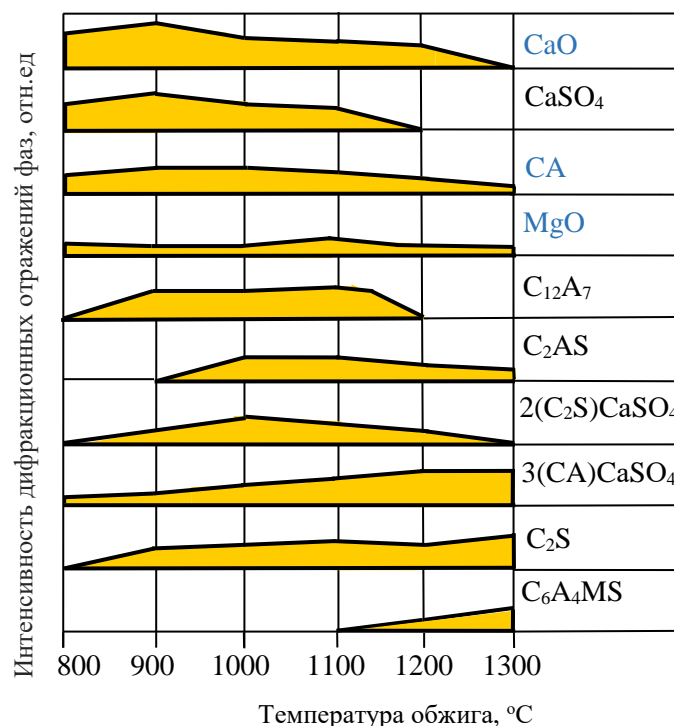


Рис. 1. Фазовые превращения при обжиге сырьевой смеси

Появлению этого соединения предшествуют различные взаимодействия [2], в том числе:



Ряд авторов [1, 2] считает нежелательным присутствие  $C_6A_4MS$  в цементе, ссылаясь на слабые гидравлические свойства соединения. Однако результаты исследований синтеза и гидратации  $C_6A_4MS$  свидетельствуют о выразительной вяжущей активности фазы и высоких показателях прочности цемента [3]. Представляется целесообразным преобразование инертного геленита  $C_2AS$  в фазу, активную в гидратации. Формирование  $C_6A_4MS$  сопровождается уменьшением доли свободного  $MgO$ , содержание которого в цементах регламентировано.

В отходах обогащения скарно-магнетитовых руд магниесодержащие минералы в основном представлены диопсидом  $CaMg[Si_2O_6]$  и хлоритом  $Mg_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ .

Заслуживает внимания образование  $C_6A_4MS$  при участии природных силикатов магния. Проследить характер превращений в полиминеральной смеси затруднительно. Поэтому готовили смеси, отличающиеся минеральным составом, с расчетом на одинаковое содержание оксида магния и образование алюминатов кальция в клинкере. Термические превращения в хлоритсодержащей смеси начинаются с разложения хлорита. Диссоциация минерала многостадийная: удаление химически связанной воды при температуре  $550 - 800^\circ C$ , распад структуры хлорита с последующим образованием форстерита  $M_2S$  из аморфных продуктов распада ( $MgO$  и  $SiO_2$ ) при температуре  $820 - 840^\circ C$ . Взаимодействие форстерита с кальцитом обуславливает появление  $CMS_2$  и  $MgO$ . Повышенная активность выделившегося диопсида  $CMS_2$  обеспечивает его насыщение оксидом кальция до мервинита  $C_3MS_2$ . Выделение свободного  $CaO$  при декарбонизации кальцита способствует возникновению низкоосновных алюминатов кальция. Повышение температуры обжига увеличивает число и количество алюминатных фаз. Магнезиальный плеохроит образуется в результате взаимодействия:



В последующем протекает реакция (2). Повышенная основность хлоритсодержащей смеси обуславливает образование высококальциевой фазы  $C_3A$ , наличие свободного  $CaO$  в клинкере.

В диопсидсодержащей смеси минерал  $CMS_2$  постепенно насыщается до  $C_3MS_2$ . Характер других превращений во многом аналогичен описанным для хлоритсодержащей смеси. Однако повышенная доля кремнезема в диопсидсодержащей смеси предопределяет появление  $C_2AS$  и формирование большего, чем в хлоритсодержащей смеси, количества  $C_6A_4MS$ , полностью связавшего  $MgO$ . Недостаток  $CaO$  объясняет стабильность  $C_2AS$  и  $C_3MS_2$  в клинкере.

Следовательно, присутствие в сырье силикатов магния обеспечивает образование  $C_6A_4MS$  в алюминатных клинкерах. При этом природные минералы диопсид и хлорит являются поставщиками соответственно некарбонатного  $CaO$  и дополнительного количества  $Al_2O_3$  для формирования алюминатных фаз клинкера. Магнєвые силикаты и алюмосиликаты широко распространены в природных и техногенных материалах. В связи с устойчивой тенденцией разнообразия цементного сырья расширяются возможности для экономии дефицитных материалов и оптимизации фазового состава малоэнергоемких клинкеров.

Выводы. Использование техногенного сырья обуславливает усложнение фазового состава алюминатных клинкеров за счет образования  $C_6A_4MS$ . Направленное регулирование химического состава сырьевой смеси в расчете на формирование  $C_6A_4MS$  позволит преобразовать нежелательные фазы  $C_2AS$  и  $MgO$  в гидравлически активное соединение.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецова Т.В. Алюминатные и сульфoалюминатные цементы. – М.: Стройиздат, 1986. – 208 с.
2. Kouznetsova T.V., Samchenko S.V. Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation // Cement, Wapno, Beton. – 2014. – № 5. – P. 317–322.
3. Мирюк О.А. Гидратационная активность магниєвого силикоалюмината кальция // Вестник. Национальной инженерной академии Республики Казахстан. – 2005. – № 1. – С. 117 – 121.